



TITLE:

# 最近の赤外線スペクトルの研究 (第一)

AUTHOR(S):

石野, 俊夫

---

CITATION:

石野, 俊夫. 最近の赤外線スペクトルの研究 (第一) . 物理化学の進歩  
1927, 1(2): 207-224

ISSUE DATE:

1927-03-26

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45801>

RIGHT:

## 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

石 野 俊 夫

## 緒言

1800 年 Herschel がスペクトルの長波長(約 $0.8\mu$ )の部分の温度が可視部(Sichtbare Gebiet)の温度よりも高いことを寒暖計を以て測定し、之によつて赤外線スペクトルを発見してより以來、この熱作用の大なる部分を熱線(Wärme Strahlung)と名付けるに至つたことは周知の事實である。十九世紀の頭初より赤外部の研究が物理學上重要な一部門であつたが Ampère が所謂 Ampère の假説、即ち光と熱とに關する波動説を提出してからは更に此の方面に人々の注意が注がれる様になつた。

Maxwell の電磁説及び Hertz のヘルツ波に關する説によれば、光熱及び新たに発見された電磁波なるものは一つの連続スペクトルを形成する只週期のみが異なる所謂 „Wechsel Strom“ に外ならぬ。故に吸収、反射、偏光、廻折、其他の現象は凡ゆる波長の波に於て現はれ、電氣的並びに光學的恒數の間にも一定の關係のあることが明らかになつた。之がために赤外線スペクトルの研究上一大進歩をなすことが出来た。

理論上赤外線及び電磁波が連続せることが明らかになつたので之を實驗的に證明せんがため、赤外線長の波長の部分及びヘルツ波の短波長の部分の研究が行はれるに至つた。即ち Heinrich Rubens 及び其の一派の人々は Reststrahlen を論ずるに當り Langley 又は Paschen 等がプリズムを用ひて $23\mu$ 邊まで測定せる結果に續いて Quartzlinse Methode によつて水銀燈の波長を $150\mu$ まで測定し、特に Rubens は格子測定の方法により瓦斯燈のスペクトルを $100\mu$ まで更に水銀燈のスペクトル

## (61) (石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

を  $400\mu$  まで測定するに至つた。

Lebedew, Lampar, 及び v. Paeyer (1) は Hertz のオスシレーター (Oszillator) の研究に於て  $6\text{m.m.}$  より  $2\text{m.m.}$  までの波長を測定した。こゝに於て未知の部分は數オクターブ (Oktave) を餘すのみとなつた。Nichols 及び Tears (2) は直径  $0.5\text{—}0.2\text{m.m.}$ 、長さ  $5\text{—}0.2\text{m.m.}$  の Hertz のオスシレーターを作り明らかに  $4\text{m.m.}$  より  $1.8\text{m.m.}$  の波長を干涉計を用ひて測定してゐる。しかしかゝる短波長の放射線は之を測定することが出来ても現在の赤外線の研究即ち Strahlungstheoretisch の問題又は物質の分子構造の研究上に實地に應用することは困難なるを免れなかつた。例へばネルンストランプ、瓦斯燈又は水銀燈の如く赤外線研究用の光源として充分な強度と連續性を有する光源としては未だ不充分である。之に關して Frau A. Glegorewa-Arkadiewa (3) が新しきヘルツ波の源に關する一論文を發表してゐる。之によれば短波長のヘルツ波を多量に且連續的に得るためには次の如き考慮を要す。

(1) 充分短かいヘルツ波を得るためには Hertz のオスシレーターが顯微鏡的に小なることを要す。

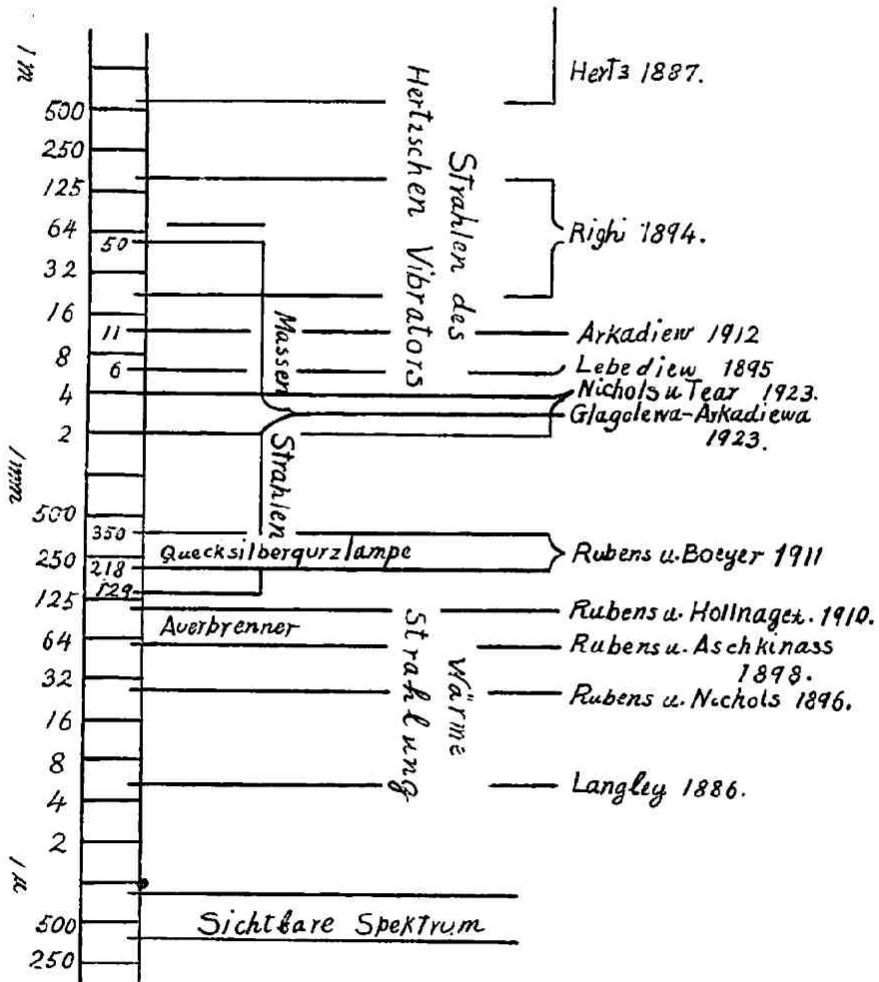
(2) 放射線の連續性を得るためには火花の間隙中にあるオスシレーターが速かに廻轉するを要す。

(3) 充分な強度を得るためにはオスシレーターの数が多量に存在するを要す。

裝置としてある一つの硝子槽中に非常に細かい金屬の鋸屑を非常に濃い Brei として入れ之を攪拌器を以てかきまはしながらこの槽中に水平の軸を有する圓板を廻轉せしめる。この圓板の遠心力の作用によつて一種の flüssige Radreifen が出来る。これに感應コイルの兩尖端を接して火花放電をなさしめると凡ての粒子は振動を受ける。今

この中二個の粒子が相接近するときにはこゝにヘルツ波を起し  
50m.m. から 0.1m.m. までの „Massenstrahlen“ として表はれる。波長の  
測定には Eoltzmann の示渉法を應用し放射線の測定には電熱堆と鋭

## 第 一 表



( 66 )

(石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

敏度  $5.10^{-8}$  ボルトのガルバノメーターとを連続して用ひた。現今までに測定せられた赤外線及びヘルツ波を総合的に示せば第一表の如くなる。

### 實驗方法の一般

赤外線の強さを測定する現在に於ける唯一の方法は Thermische Methode である。Abney (1800 年) が初めて用ひた寫眞法 (Photographischen Verfahren) (例へば Dicyanin を以て感光せる乾板又は一度光にさらした燐の赤外線をとく性質を應用せる方法等)は  $2\mu$  以上の波長には全然使用することが出来ない。最近 Terenin (4) によれば次の如き液にひたせる乾板が  $1.13\mu$  までの波長の測定に使用せらるゝことを報告してゐる。

蒸溜水 100c.c.

Aethylalkohol 50c.c.

Wasserige Jodlösung (1:100) 6c.c.

( $9 \times 12\text{cm}$  大の乾板十枚に對して)

即ち乾板を 5 分間上記の液中にひたし乾燥し使用前に約 1 米の距離にある二つの蠟燭の光にあて、實驗には短波長の波を濾過せる後 30 分より 2 時間曝寫す。この方法にても矢張  $2\mu$  以上の波長には應用出来ないから我々の研究上には殆ど問題にならぬ。

長波長の測定には主として Thermosäule を鋭敏度の高いガルバノメーター(例へば Broca, Moll, Paschen のガルバノメーター)と連結して用ひるか又はマイクロラジオメーター (Mikroradiometer) を使用する。實驗を正確ならしむる爲に電熱堆の改良 (Voege (7)) 又 Mikroradiometer の鋭敏度を出来るだけ理論上到達しうる最大鋭敏度に近附けんとするたに多くの研究がある。要するに種々の装置の内電熱堆が最も缺點

の少なく且實驗に便利である。このことは Coblenz も述べてゐる。

最近 Wood 及び Trowbridge (5) によつて作られた Echelletgitter を用ひての瓦斯の吸収に関する研究がある。Imes (7), Colby, Meyer 及び Bromk (3), Barker (9) 等がハロゲン化アルカリの非常に正確な吸収スペクトルをこの方法を以て測定した。Echelletgitter は要するに一つの反射格子であつて之の溝の形(主として三角形)に特長がある。即ち一つの溝からある一定の方向に反射せられた光が互ひに干涉を起す。且一つのスペクトルに付て考へると其の Mittelbild のある一方の側に全部のエネルギーが集中して Mittelbild 及び他の側のエネルギーは殆ど失はれてゐる。故に狭い範圍のスペクトルに於ては零次 (0-Ordnung) 即ち Mittelbild は事實上全く消失し之に相當した反射のエネルギーが高次のスペクトルに現はれる。故に實驗が都合よく行はれると利用し得らるべきエネルギーの大部分を一つの定つた次數のスペクトルに集中せしめることが出来る。一般にスペクトルに於て次數が高くなればなる程之の分散も亦大となるから普通の格子に於て見る様な強さの減少なくして大なる分散能を有するスペクトルがえられることになる。今この格子を岩鹽及び螢石 (Fluorit) のプリズムに就て其の分散能を比較してみる。波長  $4\mu$  と  $5\mu$  との間に於て  $60^\circ$  岩鹽プリズムの17倍同様のフリオリットプリズムの4倍、又  $8\mu$  と  $9\mu$  との間では岩鹽プリズムの5.4倍の分散能を有してゐる。(10) Imes はこの格子を用ひて HCl Band を測定し  $3.2\mu$  と  $4.1\mu$  との間に於て 39 線を分析した。

長波長の測定 (約  $150\mu$  まで) 方法としては所謂 Reststrahlen 法 (11) より良い方法はない。元來針金格子による分解に於ては波長の増加と共に強さの減少を逃れない。故に格子分光器 (Gitterspektrographen) を避けて他の適當な單色法 (Monochromatisierung) を求めねばならぬ。今

(68)

(石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

之に物質の反射能を應用する。即ち Reststrahlen の裝置を用ひて反射線の強さの大部分を大體波長の定つた放射線束(Strahlenbündel)に集中せしめる。かくして格子を用ひて波長を測定する範圍が非常に擴大せられた。

今 Reststrahlen の大體の原理を述べると放射線がある結晶の表面にあたるときはその結晶の固有振動 (Eigenfrequenz) は金屬的に反射せられる。このときこの波長の兩側の僅かの波長も亦之に伴つて幾分か反射され他の部分の反射は極僅かである。故にこの結晶の多くの面に順次に反射せしめるときには金屬的に反射する部分のみが大なる強さを以て残り他の部分は殆ど吸収せられ (70%—90%) 定つた波長の強さの非常に一樣な放射線を得る。

Reststrahlen による方法の利益となる點は多量の放射線を用ひて實驗しうること即ち入つて来る光の強さを十分利用することが出来ることである。しかしこゝに困難なことはかなり大きな結晶面 (約  $10 \times 10 \text{ cm.}$ ) を3乃至5連結するを要す。かゝる大きな結晶の得難いものに對しては實驗は不可能である。等軸晶系のものは粉末を壓縮し磨いた面を利用することが出来る。しかし之は等軸晶系に限られ他の結晶には應用することが出来ない。又モザイクに小さい結晶を並べ之を磨いて作つた反射面の使用法もあるが之も不等軸系のものは同一の結晶面をそろへる必要があり操作が非常に困難で實用に適せない。

M. Creczy (12) は Reststrahlen の研究に於て最大の缺點である材料の節約に關して一つの論文を提出した。今撰擇反射をなす以外の放射線は反射に際して Fresnel の法則に従ふ。即ち投射面内に於て直線偏光 (linear Polarisation) をなせるときには投射角が増すに従ひ反射能

は減少し遂に偏光角に於て全く消失する。

全放射線が通常の方法でゼレンの鏡 (Selen Spiegel) (之は赤外部に於ては偏光を分散せしめない) によつて偏光され次に短かい波の平均振動數に相當する様な偏光角である結晶面上に投射せしめる。然るときは Fresnel の法則に従はない部分のみが金屬的に反射して Reststrahlen となる。この方法によれば Reststrahlen 自身が偏光されたために強度を失ふ不利益を逃れることが出来る。

強度の減少を出来る丈少なくし且分類された放射線を出来るだけ一様ならしむるために上述の一つの結晶面を使用する (Einplattenverfahren) 代りに二つの面を使用する (Zweiplattenverfahren)。偏光體としてゼレン鏡を用ひる代りに同じ物質の第二の結晶面を使用する。之に短波長の波を偏光角を以て投射せしめると „Fresnel Strahlung” として廣く偏光せられ Reststrahlung はそのまゝ偏光されずに残る。

一般に波長の測定に用ひらるゝ示渉法 (Interferometrische Methode) は亦赤外部の測定にも應用することを得。Rabens 及び Hollnagel (13) は Fabry 及び Perot の原理により長波長の波長を測定した。今一様な放射線が示渉を起すときには明らかな Maxima 及び Minima を示す。之に反して一様でないときにはこの示渉による像 (Interferenzbild) は消失する。反射によつて水晶板の内部には既に干涉を出してゐる。故に放射線が一様であるならば全體の干涉曲線に一定の Phase の違ひを來す。今分析せんとする放射線が色々違つた振動のものから成つてゐるときには測定は非常に困難である。しかし Reststrahlen の中心部では干涉による測定方法は精確な結果で得ることが出来る。

其他電磁波の波長測定に用ひらるゝ Boltzmann の干涉計又 Michelson の干涉計等も亦使用せられる。



(70)

(石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

かく干渉を以てスペクトルを測定するときには放射線を先以てある狭い範囲のスペクトルに分け (Vorzerlegung) 之の細い構造又は平均の波長を干渉計を用ひて測定する。この Vorzerlegung の方法として數多くあるが今こゝに Nicols 及び Tears の出せるスペクトルを一樣ならしめる方法を述べよう。彼等はこの方法で水銀燈の長波長の部分を測定した。之は一種の反射階段格子 (Reflexionstufengitter) で眞鍮製の全く厚さの等しい板を等しい幅に重ね合したもので一定の角度で放射線が之に投げられるときは一定の波のみが最大の強さを以て反射し他は干渉のため弱められる。

赤外線の研究に於て分散の全くない眞に黒い Schwarzungsmittel の利用が大切である。凡ての放射線の測定に於て之を absolut schwarz に補正する上に於て又 Mikroradiometer の鋭敏度等に對して非常に重要である。又 Thermoelement につてもその黒さの如何によつて放射線の吸収の様様が大いに異なる。Rubens 及び Hoffmann (14) はあらゆる Schwarzungsmittel を以て黒くせる面よりの放射 (Emission) を全放射線及びスペクトルの各部分に付て  $0.9\mu$  より  $117\mu$  に至る範圍にわたつて測定した。同様の實驗を薄板の透過度に付て測定し之より „absolut grau“ 即ち水硝子と煤との混合物が吸収及び放射板用として最も適することを報告してゐる。Hoffmann (15) は  $180^{\circ}$ — $100^{\circ}$  間の之等の物質の放射能に對する温度との關係を測定し Michel 及び Kussmann (16) は之を用ひて黒くせる板の吸収能の室温による影響の大なることを指摘した。この „grauen Farbe“ を用ひて Stefan-Boltzmann 法則の常數  $\sigma$  を測定することが出来る。Hoffmann (15) は Westphal の方法により

$$\sigma = 5.76 \cdot 10^{-12} \cdot \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-4}$$

Kussmann (16) は Gerlach の方法により

$$\sigma = 5.79 \cdot 10^{-12} \cdot \text{Watt} \cdot \text{cm.}^{-2} \cdot \text{grad}^{-1}$$

なる値を得てゐる。

### 結晶の固有振動 (Eigenfrequenz der Kristall)

結晶の固有振動に関しては Born (17) 及び其の一派の人々により研究されてゐる。彼等は結晶の格子が一團となつて  $p$  粒子(即ち  $p-\rho$  の電子と  $\rho$  の原子核)より成る定つた Konfiguration を變化せしめることを假説してゐる。かゝる結晶を一般に  $p$ -atomig と云ふ。

かゝる格子の個々の集團に働く力(遠心力)が量子論的に考へて大體等しい大きさを有するにとは考へられる。この固有振動の性質は之を起さしめるものゝ質量の大小によつて二つに分類することが出来る。即ち一つは小さい電子團の速い振動(紫外線部の振動)で他は稍大きい原子團の緩かな(長波長)の振動である。一般に Basiskonfiguration の自由度の数が  $3\rho$  であるときは  $3(p-\rho)$  の電子振動と 3 の非常に長い波長(機械的)の固有振動とを出す。今帶電せる振動粒子の集團中を通過するとき一つの波の傳播速度即ち屈折指數が相當影響を蒙ることは當然である。この影響は其の粒子間の束緊力及び質量による。即ち通過せる媒質の固有振動と投射線の波長とによる。この通過せる媒質の屈折指數を固有振動に於ける波長と結び附けて考へる理論は今日の分子説中 Drude によつて説へられた Dispersions theorie によること明らかである。この Drude の説は固有振動の状態が分散曲線に似てゐることを意味する。これによつて Rubens が Reststrahlen で發見するに至つた。

固有振動の状態はスペクトルに於てその大なる反射能及び吸収能(之はよく同時に起りうる)で明らかに認めることが出来る。赤外線の研究に於て吸収及び反射の測定を以て多くの固有振動を發見するこ

(72)

(石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

とが出来る。

今原子と之に附屬する電子團との結合が固いものと考へるならば原子又はイオンを研究して結晶の正確な形を求めることが出来る。之等の Baustein 間にあつて且電氣的性質を帶びてゐるとみらるべき粘着力 (Kohäsionskräfte) のために格子の形を變化せしむる力が束縛を受ける。故に一方に於て粘着力が赤外線固有振動と密接な關係を有するのみならず又他方に於て格子の變化の有様は之を彈性恒數を以て表はしうるのであるから彈性恒數(即ち壓縮性 Kompressibilität 其他)と測定した Reststrahlen の振動との間にある適當な關係を證明すればそれから逆に既知の計算で振子間に働く力を求めることが出来る。

格子の形を變化し得る機械的の力の外に格子間の結合を強め又弱める熱エネルギー(即ち比熱、融解熱、昇華熱)も亦粘着力より計算することが出来る。故にこれ等の量を實物的に説明するに Reststrahlen の振動の智識が重大な役目を演ずることは明らかである。

實驗の結果反射測定により結晶の固有振動を二つに分類することが出来る。一つは  $30-150\mu$  にまたがる長波長の部分にある Maxima で之は Rubens (18) 等の特有の Reststrahlen 測定裝置により多くの研究がなされてゐる。他の一つは  $2-40\mu$  にある短波長の赤外部にある一團で之は二原子よりなる結晶より起る固有振動に外ならぬ。これ等の研究の中 Cl. Schäfer 及び其の門下 (19) の  $2-50\mu$  範圍の詳細な研究がある。

Schäfer 及び Schubert によれば複イオンを有する化合物例へば炭酸鹽、硫酸鹽、鹽素酸鹽等に於ける固有振動は各略等しき波長を有するが之は全く金屬イオンには無關係である。しかし長波長の Reststrahlen に於てはかゝる法則は認められない。この短波長の固有振動は  $\text{CO}_2$ 、

$\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , イオンの innere Schwingung による。今之等の原子核が非常に強く結び付けられてゐると假定すれば之等の振動の中大多數の波長の存在を説明することが出来る。緩かな äusseren Schwingung は陽イオンの格子が陰イオンの格子に對する振動より出する。

inneren 及び äusseren Schwingung の特に著しい差異は結晶の溶解のときによく理解される。innere Schwingung は鹽の溶解せる後も其の儘存在するが äusseren Schwingung は分解に従つて消失する。このことから複イオンを結び付ける力が陽イオンと陰イオンとの間に働く力よりも強いことを知る。

innere Schwingung の一例として硝酸鹽の波長を次に示す。

物 質	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Na NO <sub>3</sub>	7.12 $\mu$	12.04 $\mu$	14.44 $\mu$
K NO <sub>3</sub>	7.18	12.35	15.14
Rb NO <sub>3</sub>	7.14	12.32	15.24
Sr NO <sub>3</sub>	7.28	12.36	15.36
Ba NO <sub>3</sub>	7.30	12.74	15.38
Pb NO <sub>3</sub>	7.72	12.94	15.92
Hg NO <sub>3</sub>	8.03	12.50	15.92

但し振動せる分子團は常に陰イオンとは限られてゐない。陽イオンも亦之を行ふことがある。Reinkober (20) によればアンモニウムハライドにては 3.20, 5.85, 7.00 $\mu$  の共通の Reflexionsmaxima を有する。しかし  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  及び  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  のときには尙硫酸根又は硝酸根固有の振動に相當する波長を認める。之に反して長波長の部分になると  $\text{NaNO}_3$  は 46 $\mu$  及び 110 $\mu$ ,  $\text{PbNO}_3$  は 79 $\mu$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は 515 $\mu$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  は 59.3 $\mu$  の振動を有しこの間何等の關係をも認めることが出来ない。

結晶の固有振動のスペクトルを測定せんとするときに注意すべき

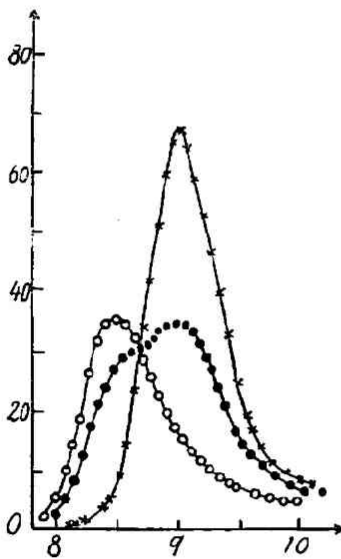
は他の強度の大なる不用の振動のために測定すべき弱い強度のものがさまたげらるゝことである。長波長のときには操作を非常に注意すればこの不便は幾分除くことが出来る。プリズム分光器は短波長の測定には最も精確なものである。しかし弱い Reflexionsmaxima が強い反射のあるために見逃され又多くの場合測定が不正確になる恐れがある。出来るだけ鋭敏な且安靜な測定方法がこの吸収測定上必要かく可からざるものである。吸収の弱いときには用ひる膜の厚さを厚くすることによつて十分な結果を得られる。故に固有振動の強度の弱いときには反射を計る代りに吸収を測定して詳細を定めることが出来る。しかし反射能の餘り大なるときは上述の吸収による方法は用ひることが出来ない。何となればこの波長附近の吸収率が非常に大であるため如何に出来る丈り膜をうすくしても異つた波長による吸収の差異を認めることが出来ないからである。

今まで固有振動を格子が一つの機械的組織のものと考へて取り扱つて來た。今これを一步進めて光學的に觀察してみる。一つの投射線に就て之の一つの Exponent の方向が投射線面に平行せるときに此時出ずる固有振動のために一つの電氣的 Moment を出するならばこの投射線には共振を伴ふ。今この固有振動によつて起された Moment の Vektor がある投射偏光の電氣的 Vektor に垂直であるときには最大反射率は起らない。又電氣的 Moment が全く零であるときには固有振動の現はれぬことは明らかである。

何等の電氣的 Moment を作はない振動を inaktiv と云ひ Strahlungsfeld 内にてある固有の振動をなすものを aktiv と云ふ。故に等軸晶系に於ては aktiv の振動は皆ての軸の方向に放射せられる。然るに一軸的又は二軸的の結晶に於ては固有振動による電氣的 Moment の方向

は二つ又は三つの異つた品軸の方向をとる。かく不均一媒質内に於ける固有振動の方向が無視しえざるが故に又次の事を認めることが出来る。即ち屈折率の分散に際する時の右様又分散せる後の形が軸の方向の異なるに従ひ異なることである。一軸晶系では光學的軸に直角及び平行に、二軸系では三つの方向  $a, b, c$  によつて結晶の位置を定めることが出来る。第一圖は一軸系のナトリウム、カリウム硫酸鹽のダイクロイスムス (Dichroismus) を示す。凡ての不均一性硫酸鹽は

第 一 圖



A' b. 1.

ooo E'ektr. Vektor  $\parallel$  opt. Achse  
 xxx " "  $\perp$  "  
 ●●● Natürliche Strahlung

第 二 圖

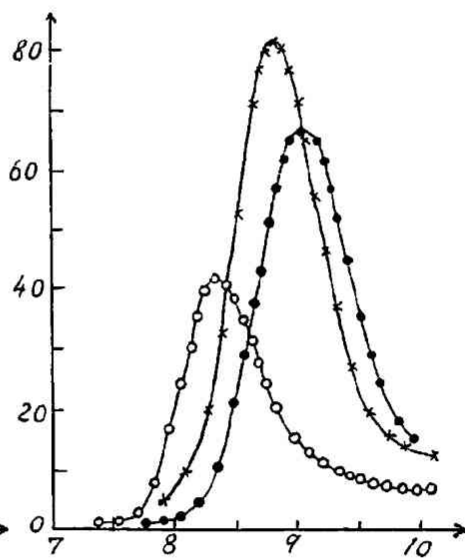


Abb. 2.

xxx E'ektr. Vektor  $\parallel$  a-Achse  
 ooo " "  $\parallel$  b- "  
 ●●● " "  $\parallel$  c- "

(76)

(石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

## 第三圖

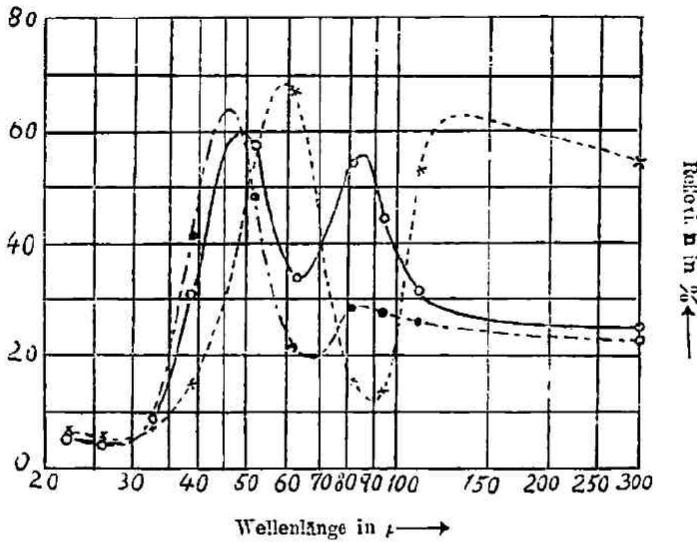


Abb. 3.

○ ○ Elektr. Vektor  $\parallel$  c-Achse      × × × Elektr. Vektor  $\parallel$  b-Achse  
 ● ● ● Elektr. Vektor  $\parallel$  c-Achse

9.0 $\mu$  の所に Reflexionsmaxima を有す。これを天然光線で見るとき(中央の曲線)曲線の構造は複雑である。今之に光學的軸:(Optischen achse)に直角又は平行なる電氣的 Vektor を有する偏光を投射するときには常光線及び非常光線が二つの鋭い固有振動を示す。之は其の波長を異にするのみならず、亦異つた振幅を有す。第二圖は二軸系の結晶 (Celestin,  $\text{SrSO}_4$ ) に於て 9.0 $\mu$  の波長に付て測定した結果である。第三圖は Rubens 及び Liebisch の Celestin に付て長波長の部分を測定した結果である。

Brester (21) は彼の研究結果と實驗値とを比較してよく一致する結果を得た。今計算値よりも少ない固有振動を測定せるときには之は

弱い振動が分らなかつたとすることが出来る。しかし  $\text{Flu zspat} (\text{CaF}_2)$  のときには少し様子が異なる。即ち理論上からは一つの Maximum を有すべきに Rubens は二つ ( $2\mu$  及び  $33\mu$ ) の Maxima を測定した。

しかし多くの場合理論と実際とは一致するものである。一軸系の Kalkspat の場合には光軸に平行な電氣的 Moment を有する 3 の aktiv の振動と光軸に直角の Moment を有する 5 の aktiv の振動とを有する筈である。故に常光線は長波長の部に 3, 短波長の部に 2, 全部で 5 の Maxima を有し非常光線は長波長の部に 2, 短波長の部に 1 の Maxima が存在することになる。故にこの赤外線測定の結果を基礎にして結晶の構造上の X 線分析の結果の良否を驗することが出来る。

結晶學に於ては粒子間の振動はある有限の振幅を以て互ひに運動せることを假定してゐる。結晶格子の熱による膨脹及び高温度に於ける比熱の上昇に關しては未だ十分説明が出来ない。しかし今粒子の振動が調和してゐるときには自由な瓦斯分子の如く結晶團に於て Obertöne や合成音を出すべきである。

Schäfer 及び Thomas (22) は組織的にかかる弱い Obertöne を固体に就て研究した。彼等は Cölestin ( $\text{SrSO}_4$ ) の吸収線に於て  $9\mu$  ( $8.35\mu$  及び  $9.05\mu$ ) の基礎振動の Obertöne を測定し Oktave を  $4.5\mu$ , Duodezime を  $3\mu$  (之は基礎振動に相當して二つに分れてゐる) 遂に Doppeloktave を  $2.30\mu$  の所に發見した。又 Langbenit 及び Carborand に就ての Obertöne も測定されてゐる。更に複雑なのは Kalkspat の結晶の吸収スペクトルである。(基礎振動は  $6, 7, 12$  及び  $14\mu$  にある) Schäfer 及び Thomas は之の振動と長波長の振動 ( $30, 55$  及び  $94\mu$  にある) との合成振動の研究をなしてゐる。之の更に精確な實驗が Schäfer (23) によつてなされた。しかし結晶の連結に於て複イオンを形成する束縛力及び變形を明ら



(78)

(石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

かにするには實驗材料に乏しい。Schäfer 及び Schubert (24) によれば結晶水の構造が格子の對稱的關係に影響あることを知る。水が瓦斯狀であるときも液體狀であるときも固體狀であるときと同様に一列の短波長の固有振動のあることが分つてゐる。今結晶水を含む鹽類に於てこの振動は亦格子内に於て起り之は一軸又は二軸系の軸の方向に相當して 2—3 の Maxima を示す。之と同様の結果を Vegard 及び Schilderup が Alaune の X 線分析に於て得てゐる。

ある一つのイオン(例へば  $\text{CO}_3$ )の innere Schwingung の振動数が化合物を異にするに従ひ少し宛異なるのが普通である。イオン又は分子の形の變化をより精確に知るためには未だこの極僅かの差違に關する組織的研究が足りない。Born 及び Heisenberg (25) は理論的にイオンの變形が光學的及び化學的恒數に及ぼす影響を研究して二原子分子及びイオンの赤外線の振動数を原子恒數から計算した。しかしこの結果を驗するには充分な分光學的の實驗値が少ない。この論文に彼等は多原子イオン ( $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ) の innere Schwingung を組織學からの見地より計算しうることを述べてゐる。

温度の赤外線スペクトルに及ぼす影響に付ては充分な材料がない。只温度の上昇により束繋力の弛緩に相當して凡ての振動が長波長の方に移動することが知られてゐる。低温度に於ては秩序なき熱運動はなくなる。故に撰擇反射能が明らかになる。(Reinkober (26))

(次項に於て瓦斯の吸収バンドスペクトルに付て述べる)。

## 文 献

- (1) Lebedew Lampa u. v. Baeyer:
- (2) Nichols u. Tears: Physical Review, (2) 20, 88, (1921).

21, 387 (1923).

(3) A. Glazorewa-Arkadiewa: Zeits. f. Physik, 16, 321 (1923).

(4) A. Terenin: Zeits. f. Physik, 23, 294, (1924).

(5) W. Voegé: Physikalische Zeitschrift, 21, 238, (1918).

22, 119, (1921).

(6) Wood: Phil. Magazine, 22, 770, and 886, (1911).

Wood u. Trowbridge: ibid, 20, 897, (1910),

Trowbridge: Physical Review; (2) 8, 485, (1916).

(7) E. J. Imes: Astrophys. Journ, 50, 251, (1919).

(8) Colby, Meyer u. Bronk: Astrophys. Journ, 57, 7, (1923).

(9) E. F. Barker: Astrophys Journ, 58, 201, (1923).

(10) Trowbridge u. Wood: Phil. Mag. 20, 898, (1910).

(11) H. Rubens u. Hollnagel: Berl. Ber., (1910), 25.

(12) M. Cleezy: Dissert. Berlin, (1921).

Physical Review, (2) 23, 295, (1924).

(13) H. Rubens u. Hollnagel: loc. cit.

(14) H. Rubens u. Hoffmann: Berl. Ber., (1922), 424.

(15) K. Hoffmann: Dissert. Berlin, (1922).

Zeits. für Physik, 14, 301, (1922).

(16) G. Michel u. A. Kussmann: Zeits. für Physik, 18, 263, (1913).

A. Kussmann: Dissert. Berlin, (1923).

Zeits. für Physik, 25, 58, (1924).

(17) M. Born: Encyclopädie d. Math. Wiss., 5, 25, 527, (1923).

(18) H. Rubens: Berl. Ber., (1911), 8—27.

(19) Cl. Schäfer u. M. Schubert. Ann. d. Physik, 50, 233, (1916).

( 80 )

(石野俊夫) 最近の赤外線スペクトルの研究(第一)

" 55, 577, (1918).

Zeits. f. Physik, 7, 309, (1921).

" 7, 313, 1921).

Zeits. f. techn. Physik, 7, 201, (1922).

Cl. Schäfer: Berichte in Fortschritten der Mineralogie, 9, 31—66, (1924).

V. J. Schoonen: Zeits. f. Physik, 20, 272, (1923).

(20) O. Reinkober: Zeits. f. Physik, 3, 1, (1920).

5, 192, (1921).

(21) C. J. Brester: Dissert. Utrecht, (1924).

Zeits. f. Physik, 24, 324, (1924).

(22) Cl. Schäfer u. M. Thomas: Zeits. f. Physik, 12, 330, (1923).

(23) Cl. Schäfer: Ann. d. Physik, (4), 407, (1922).

(24) Cl. Schäfer u. M. Schubert: Ann. d. Physik, 55, 397, (1918).

59, 533,

K. Brieger: Ann. d. Physik, 54, 281, (1918).

(25) P. u. Heisenberg: Zeits. f. Physik, 23, 388, (1924).

(26) O. Reinkober: loc. cit.